



TITLE:

荷電コロイド系の結晶化:場の理論  
的アプローチ(ソフトマターの物理  
学2003-普遍性と多様性-,研究会報  
告)

AUTHOR(S):

古沢, 浩

---

CITATION:

古沢, 浩. 荷電コロイド系の結晶化:場の理論的アプローチ(ソフトマターの物理学2003-普遍性と多様性-,研究会報告). 物性研究 2003, 81(2): 303-304

ISSUE DATE:

2003-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97635>

RIGHT:

# 荷電コロイド系の結晶化：場の理論的アプローチ

高知工科大 古沢 浩<sup>1</sup>

## 1. 実験紹介

イオン性のコロイド・デンドリマー・球状ミセルなどを、本発表では、“荷電コロイド”と総称することにする。荷電コロイドのサイズは、原子・分子に比べてはるかに大きく、 $10 \sim 10^3$  [nm] のオーダーである。そのため、単体で有する電荷量も莫大である。典型的な単体保有電荷量の数値は、“素電荷の百から千倍”にも及ぶ。つまり、荷電コロイド間には、脱塩すると強いクーロン斥力が働くのである。

その結果コロイド分散液は、脱塩すると結晶化して呈色する [1]。すなわち、格子定数が可視光の波長程度の結晶を形成することができる。最近、フォトリソグラフィ結晶の鋳型としても脚光を浴びている [2]。

また、ある条件下では、脱塩しても（すると）、固液・液液相分離をしてしまう [3]。クーロン由来のこの不均一性（格子収縮、void 構造、マクロ相分離など）は、当該実験グループが「不均一性 = 同符号コロイド間引力」と喧伝したこともあり、長年の議論百出・題材である。例えば、脱塩処理のデリケートさ故、不純物効果（つまり、実験の不備）に原因を帰する論調も見られる。

しかし現在は、観察・散乱の両測定法を組み合わせた精緻な実験が行われ [3]、脱塩下での不均一性の存在自体は、広く認知されているように思われる。

## 2. 近年の理論的背景

コロイド間距離が十分離れている場合には、実効電荷を裸の量よりも減ずることで、単純電解質と同様なデバイ・ヒュッケル式（遮蔽クーロン相互作用）が有効となる。一般に、Charge Renormalization (CR) Model と呼ばれるこのモデルは、様々な角度から検討がなされ、実験をよく説明できることが分かっている。

そこで、この CR モデルを採用することになると、話は単純である。荷電コロイド系は、単なる Yukawa fluids (or dusty plasmas) に過ぎなくなる。

従って、先行研究レビューをする際には、液体論（解析・数値計算、シミュレーション）の膨大な蓄積への目配りが重要となる。実際シミュレーションに関しては、-著名な仕事が既に 80 年代に行われており、結晶化実験をよく再現している [4]。ところが解析・数値計算に関しては、長年の精力的研究にもかかわらず [5]、現実のコロイド系への適用は希少であったように思われる。

その流れに変化が現れたのが、1997 年から 2000 年にかけてである。J. P. Hansen を含む欧州の密度汎関数理論グループが、自然でかつ正統派の定式化を経由して、脱塩コロイド系の相図計算を行った [6, 7]。

---

<sup>1</sup>frusawa.hiroshi@kochi-tech.ac.jp

その計算スキーム（実効的に太った剛体球系に対する熱力学的摂動論）には、当然、同符号間引力は考慮されていない。にもかかわらず、当初彼らは、不均一性の存在を支持する計算結果を示した [6]。これは、「不均一性 = 同符号コロイド間引力」という従来の主張に対する、明白なアンチテーゼである。そのため、多いに注目された。

ところがその後、2001 年に入ってから次々と計算結果が修正された [7]。そして現在、上述の相分離結果は、近似法に由来した誤りであると見なされている。

そういうわけで、不均一性の理論的説明は、依然混迷している。

### 3. 場の理論的アプローチからの提案

認識度は意外に低いように思われるが、実際のところ、脱塩コロイド系では、室温・水系においてすら、クーロン強結合状態が実現している [6]。<sup>2</sup> これは、コロイドの帯電量を実効的に減じたとしても変わらない。なぜなら CR モデルによれば、実効電荷は“素電荷の百倍程度”に下限値を持っていることが分かっているからである。

つまり、脱塩コロイド理論は強結合理論でなければならない。しかし、その正統派・強結合理論の 1 つを用いた Hansen らは、上述の通り、不均一性の記述には実質上失敗してしまっている。不均一性の解明には、“アクロバティックではないが、液体論とは違う何か新奇なアプローチ”が求められているように思われる。

以上が、脱塩コロイド系において、場の理論的・強結合近似を新たに提案する理由である。本発表では、下記の成果を示す：

- (1) 適切なカットオフによる、Mandelung エネルギーの再導出。
- (2) 揺らぎによる補正エネルギーの導出。
- (3) 補正エネルギーによる収縮結晶の示唆。

### 参考文献

- [1] A. P. Grest and W. B. Russel, *Physics Today*, Dec., 24 (1998).
- [2] J. H. Holtz and S. A. Asher, *Nature* **389**, 829 (1997).
- [3] 最近のレビューとしては、下記を参照：N. Ise, T. Konishi and B. V. R. Tata, *Langmuir* vol. 15, 4176 (1999); K. Ito and H. Yoshida, *Colloids and Surfaces* **174**, 55 (2000).
- [4] M. O. Robbins, K. Kremer and G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).
- [5] 強結合領域での取り扱いは、例えば、Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. E* **47**, 2676 (1993).
- [6] P. B. Warren, *J. Chem. Phys.* **112**, 4683 (2000)、とその引用文献を参照。
- [7] H. H. von Grunberg, R. van Roij and G. Klein, *Europhys. Lett.* **55**, 580 (2001).

<sup>2</sup>ここで言う強結合とは、プラズマ用語から借用したもので、室温・水系においてすら、Wigner 結晶を形成するに十分な、非遮蔽の極めて強いクーロン斥力が荷電コロイド間に働いていることを指している。